

ELECTRODE BINDER FOR SECONDARY BATTERY USING NONAQUEOUS ELECTROLYTE

Patent Number: JP9161804

Publication date: 1997-06-20

Inventor(s): SHIMIZU TETSUO; NAKAMURA TAKAYUKI; INO TADASHI; ICHIKAWA KENJI;
ARAKI TAKAYUKI; TANAKA YOSHITO; TOHATA YOSHIHIDE

Applicant(s): DAIKIN IND LTD

Requested
Patent: ☐ JP9161804

Application
Number: JP19950320571 19951208

Priority Number
(s):

IPC
Classification: H01M4/62; C08F214/18; H01M4/02

EC
Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the adhesion with an electrode current collector and the holding force of an electrode active material without losing the advantage of fluorine resin used as electrode binder.

SOLUTION: This electrode binder is formed of a fluorine-contained ethylenic polymer having a functional group obtained by copolymerizing at least one fluorine-contained ethylenic monomer having a functional group which has any one of a hydroxyl group, a carboxyl group, a carboxylate, carboxyl ester group or an epoxy group in an amount of 0.05-30 mole % to the total quantity of fluorine-contained ethylenic monomers.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-161804

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	Z
C 0 8 F 214/18	MKK		C 0 8 F 214/18	MKK
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	B
// (C 0 8 F 214/18				
216: 04				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-320571	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成7年(1995)12月8日	(72) 発明者	清水 哲男 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	中村 隆之 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーとして使用されているフッ素樹脂の利点を損わず、電極集電体との密着性、電極活物質の保持力を向上させることが可能な含フッ素エチレン性重合体からなる非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーを提供する。

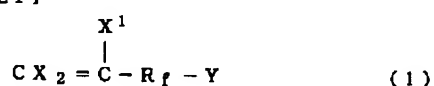
【解決手段】 ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシエステル基またはエポキシ基のいずれかを有する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種を、含フッ素エチレン性単量体の全量に対して0.05~30モル%共重合してえられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含フッ素エチレン性単量体を重合してえられる含フッ素エチレン性重合体からなる電極用バインダーであって、(A-1) ヒドロキシ基、カルボキシ基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシエステル基またはエポキシ基のいずれかを有する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種を、含フッ素エチレン性単量体の全量に対して0.05～30モル%共重合してえられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

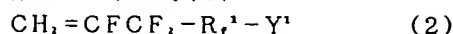
【請求項2】 官能基を有する含フッ素エチレン性重合体(A-1)が、(a-1)式(1)：

【化1】



(式中、Yは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基を表わす)で示される少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体0.05～30モル%と、(b-1)該(a-1)成分と共重合可能な少なくとも1種の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体70～99.95モル%とを共重合してえられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体である請求項1記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項3】 官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a-1)が式(2)：



【式中、Y¹は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、R_f¹は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または $-\text{OR}_f^2$ (R_f²は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]で示される含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種である請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項4】 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)が、テトラフルオロエチレンである請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項5】 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)が、フッ化ビニリデンである請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項6】 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)が、フッ化ビニリデン99～1モル%と

テトラフルオロエチレン1～99モル%との単量体混合物である請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項7】 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)が、フッ化ビニリデン50～99モル%とテトラフルオロエチレン0～30モル%とクロロトリフルオロエチレン1～20モル%との単量体混合物である請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項8】 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)が、フッ化ビニリデン40～90モル%とテトラフルオロエチレン0～80モル%とヘキサフルオロプロピレン1～80モル%(ただし、これらの合計は100モル%である)との単量体混合物である請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項9】 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)が、フッ化ビニリデン50～99モル%とテトラフルオロエチレン0～30モル%とクロロトリフルオロエチレン1～20モル%(ただし、これらの合計は100モル%である)との単量体混合物である請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【請求項10】 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)が、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン40～80モル%とエチレン20～60モル%とこれらの単量体と共重合可能な単量体0～15モル%(ただし、これらの合計は100モル%である)との単量体混合物である請求項2記載の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーに関する。さらに詳しくは、本発明は電極合剤に含有される改良されたバインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラやラジオカセットなどのポータブル機器の普及に伴い、使い捨てである一次電池に代わって、繰り返し使用できる二次電池に対する需要が高まっている。

【0003】現在使用されている二次電池のほとんどは、アルカリ電解液を用いたニッケルカドミウム電池である。しかし、この電池は、電圧が低く、エネルギー密度を向上させることが困難である。また、自己放電率が高いという欠点もある。

【0004】そこで、負極にリチウムなどの軽金属を使用する非水電解液を用いた二次電池の検討がなされている。この非水電解液を用いた二次電池は、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という長所も有し

ている。しかし、このリチウムなどを負極に用いる非水電解液を用いた二次電池は、充放電を繰り返すと、負極から金属リチウムなどがデンドライト状に結晶成長して正極に接触し、この結果、内部短絡が生じるという可能性があり、実用化が困難である。

【0005】このため、リチウムなどを他の金属と合金化し、この合金を負極に使用するようにした非水電解液を用いた二次電池も提案されている。しかし、この電池では、充放電を繰り返すと、この負極を構成する合金が微粒子化するという問題を有しており、やはり実用化は困難である。

【0006】そこで、さらに、コークスなどの炭素質材料を負極活物質として使用する非水電解液を用いた二次電池が提案されている。なお、前記炭素質材料は、正確な意味では活物質ではないが、本明細書においては、簡単に表現するために負極活物質という。この非水電解液を用いた二次電池は、リチウムイオンの炭素層間へのドーブ/脱ドーブを負極反応に利用するものであり、金属リチウム、リチウム合金を負極活物質として使用するばあいのような金属リチウムの析出、合金の微粒子化が生じない。したがって、良好なサイクル特性がえられる。そして、正極活性物質として、たとえば Li_xMO （ M は1種類または1種類より多い遷移金属を表わし、 $0.05 < x < 1.10$ である）で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物を用いると、電池容量が向上して、エネルギー密度の高い非水電解液を用いた二次電池をうることができる。

【0007】ところで、前記のような非水電解液を用いた二次電池において、たとえば炭素質材料を負極活物質として負極を構成するばあい、炭素質材料を粉末化し、粉末状の炭素質材料をバインダーとともに溶剤に分散させて負極合剤塗料を調製し、これを負極集電体に塗布する。これにより、負極活物質がバインダーによって負極集電体表面に保持されたかたちの負極が形成される。同様に、たとえばリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として正極を構成するばあいにも、これを粉末化し、粉末状のリチウム遷移金属複合酸化物を導電剤、バインダーとともに溶剤に分散させて正極合剤塗料を調製し、これを正極集電体に塗布する。これにより、正極活性物質がバインダーによって正極集電体表面に保持されたかたちの正極が形成される。

【0008】従来、このように活物質を集電体に保持する電極用バインダーとしては、耐有機溶媒性に優れることからポリフッ化ビニリデンが用いられている。ポリフッ化ビニリデン樹脂は、特定の溶剤のみに可溶で、溶液として取り扱うことが可能であるとともに、固化すれば電界液などに対する耐薬品性に優れ、電池用バインダーとして有望である。しかし、ポリフッ化ビニリデン樹脂をバインダーとして使用したばあい、基材（集電体）または充填剤（活物質、導電剤）との接着力が小さいた

め、電池製造時および電池使用中に集電体と電極合剤の剥離が生じ電池の内部抵抗が増大する。活物質同士または活物質と導電剤との接触が断たれ、活物質が電気的に孤立して活物質の利用率が低下したり、電池の内部抵抗が増大するという問題があった。

【0009】そこでこれらの問題を解決する方法としてたとえば、特開平6-93025号公報には、ポリフッ化ビニリデン樹脂と反応性基および加水分解性基を有するシラン系カップリング剤またはチタネート系カップリング剤とをポリフッ化ビニリデン系樹脂と溶解または膨潤させる溶剤の存在下で、混合して変性ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を形成し電極集電体に対する密着性（接着性）、電極活物質の保持性を向上させることが記載されている。

【0010】この方法は、 γ -アミノプロピルエトキシシランなどの分子両末端または側鎖にそれぞれポリフッ化ビニリデン系樹脂と反応して共有結合を生成するアミノ基と加水分解で縮合重合するシラン基を有する物質を予めポリフッ化ビニリデン系樹脂と有機溶剤中で混合しスラリーとする。まずアミノ基がポリフッ化系樹脂と反応し、脱フッ化水素してポリマー主鎖にこの化合物が結合する。これを濾過し真空乾燥して固形樹脂組成物をうる。これを有機溶剤、たとえば一般に、非水電解液を用いた二次電池の電極を製造するときに合剤のスラリー溶剤として使用されている N -メチル-2-ピロリドンに溶解し、さらにポリフッ化ビニリデンも溶解させる。所定時間室温で放置させたのち、電極活物質を添加し電極形成組成物とする。これを集電体に均一に塗布し、乾燥して電極とする。確かにポリフッ化ビニリデン単独重合体に比べて、箔との密着性、合剤間の接着性は向上するが、前記電極作製工程においてこの組成は製造時はもちろん、保管時も水分が極力混入しないように留意する必要がある、これは困難がつきまとう。また、ポリフッ化ビニリデンとアミノ基が反応すると前記のようにフッ化水素が発生するので周辺機器を腐食させないように配慮することもメンテナンス、環境の面の問題点の解決が必要である。また、シラン基、アミノ基の電池反応に対する悪影響の危険性もある。

【0011】別の方法としては、特開平6-172452号公報において、比較的少量の不飽和二塩基酸のモノエステルまたはビニレンカーボネートとをフッ化ビニリデンを主成分とする単量体と共重合しそれらをポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物とし、電極箔との密着性、合剤間の接着性を向上させることが記載されている。カルボキシル基またはカーボネート基を導入したポリフッ化ビニリデン樹脂は、金属などの基材との接着性が著しく改善され、かつポリフッ化ビニリデン系重合体の持つ優れた耐薬品性を良好に保持すると記されている。しかしながら、一般的にフッ化ビニリデンは、この公報に記載されているような炭化水素系の極性基を持つ単量体、た

例えばアクリル酸、クロトン酸などの一塩基酸、マレイン酸、シトラコン酸などの二塩基酸とは通常の重合条件では共重合せず、せいぜい各々の単量体ポリマーを生成するに過ぎない。この公報に記載の不飽和二塩基酸モノエステルまたは、ビニレンカーボネートについてもフッ化ビニリデンとの共重合性はよくなく、それがフッ化ビニリデンの重合反応性を低下させ、重合時間の増加などの非効率化を招く。さらに、未反応モノマーの残存、ホモポリマーの生成を防ぐことができない。これらは、電解液に溶解してしまい、電池の性能に悪影響を及ぼす危険性がある。

【0012】特開平7-201316号公報にも、フッ化ビニリデンと極性基を含有する炭化水素系のモノマー（ブテニク酸、アクリルアミド系、ビニルスルホン酸、アリルアミンなど）との共重合体で電極集電体との密着力、電極活物質の保持力を向上させることが記載されているが、これらのモノマーについてもフッ化ビニリデンとの共重合性は非常に低く共重合後に未反応モノマーの残存、ホモポリマーの生成が起こりうる。重合速度の低下も明らかにおこり、生産性の低下も予想される。

【0013】特開平7-201315号公報には水酸基を有するモノマー（アリル型、アクリル型、ビニルエーテル型）とフッ化ビニリデンとを共重合させ、さらにイソシアネート基を有するポリマーで熱架橋することで、密着性、接着性が向上し電極集電体から電極活物質がはがれにくくなることが記載されている。同様に極性基を有するモノマーとフッ化ビニリデンとの共重合性の低さが及ぼす影響が問題である。

【0014】特開平6-243896号公報には、架橋高分子を含むバインダー、または放射線架橋が可能なフッ素系高分子化合物（主にフッ素ゴム）を含む高分子化合物バインダーについての記載がある。これは、フッ素系高分子化合物を主として架橋により、電極集電体との密着性、電極活物質の保持性を控除させるものである架橋高分子については、特開平6-93025号公報で述べたと同じように製造上の問題点、放射線架橋については生産性、スケールアップの問題が解決されねばならない。

【0015】特開平6-52861号公報には、負極において90wt%以上のポリフッ化ビニリデンと10wt%以下のポリメタクリレートとの混合物を用いて電極集電体との密着性、電極活物質の保持性を向上させることが記載されている。

【0016】これら公報記載の方法はすべて、従来使われていたポリフッ化ビニリデンについて、充放電時の電極電池活物質同士の決着性、および電極集電体と電池活物質の密着性を向上させて電池性能（サイクル寿命など）の向上を狙ったものである。これら様々な電極集電体との密着性、電極活性の保持性向上の方法では、必ず炭化水素系の共重合モノマー、または架橋剤、ポリマ

ーを必要とする。ポリフッ化ビニリデンを当初から電極バインダーとして用いられている理由は、制限はあるが含窒素有機溶剤に可溶でさらに耐熱性、耐電解液性に優れ、比較的少量で結着性能を発揮するからであったが、炭化水素連鎖がバインダーの部分に使われることにより、耐熱性がポリフッ化ビニリデン単独重合体に比べて低下してしまう。または電解液安定性が損われ、折角、極性基を導入または架橋させてより強力な3次元ネットワークをつくってもその箇所が切断されたりしては意味がない。

【0017】一方、特開昭63-121262号公報には、ポリフッ化ビニリデン樹脂の代わりにフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの3元共重合体を非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーに使用することが記載されている。ポリフッ化ビニリデンは含窒素極性溶媒（たとえばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドなど）のような特殊な溶媒にしか溶解せず、製造工程上多くの問題を有していると指摘し、この公報記載の3元共重合体はメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系さらにジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、またはそれらの混合物にも溶解し、ポリフッ化ビニリデンの持つ製造工程上の問題を解決しうるとも記載されている。しかしながら、この樹脂もフッ素系樹脂であり、フッ素樹脂が有する非粘着性はどうしてもつきまとうので、電極集電体との密着性には問題があると考えられる。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような問題を解決するためになされたものであり、非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーとして使用されているフッ素樹脂の利点を損なわず、電極集電体との密着性、電極活物質の保持力を向上させることが可能な含フッ素エチレン性重合体からなる非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーを提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、含フッ素エチレン性単量体を重合してえられる含フッ素エチレン性重合体からなる電極用バインダーであって、(A-1)ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシエステル基またはエポキシ基のいずれかを有する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種を含フッ素エチレン性単量体の全量に対して0.05～30モル%共重合してえられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーに関する。

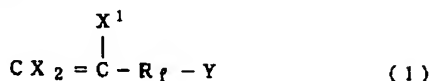
【0020】また本発明は、前記官能基を有する含フッ

素エチレン性重合体 (A-1) が、(a-1) 式

(1) :

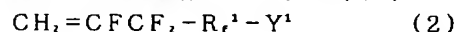
[0021]

[化2]



[0022] (式中、Yは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエボキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基を表わす)で示される少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体0.05~30モル%と、(b-1)該(a-1)成分と共重合可能な少なくとも1種の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体70~99.95モル%とを共重合してえられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体であることが好ましい。

[0023] また本発明は、前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a-1) が式 (2) :



[式中、 Y^1 は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエボキシ基、 R_f^1 は炭素数1~39の2価の含フッ素アルキレン基または $-\text{OR}_f^2$ (R_f^2 は炭素数1~39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]で示される含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種であることが好ましい。

[0024] また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、テトラフルオロエチレンであることが好ましい。

[0025] また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、フッ化ビニリデンであることが好ましい。

[0026] また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、フッ化ビニリデン99~1モル%とテトラフルオロエチレン1~99モル%との単量体混合物であることが好ましい。

[0027] また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、フッ化ビニリデン50~99モル%とテトラフルオロエチレン0~30モル%とクロロトリフルオロエチレン1~20モル%との単量体混合物であることが好ましい。

[0028] また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、フッ化ビニリデン40~90モル%とテトラフルオロエチレン0~80モル%とヘキサフルオロプロピレン1~80モル% (ただし、これらの合計は100モル%である) との単量体混

合物であることが好ましい。

[0029] また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、フッ化ビニリデン50~99モル%とテトラフルオロエチレン0~30モル%とクロロトリフルオロエチレン1~20モル% (ただし、これらの合計は100モル%である) との単量体混合物であることが好ましい。

[0030] また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン40~80モル%とエチレン20~60モル%とこれらの単量体と共重合可能な単量体0~15モル% (ただし、これらの合計は100モル%である) との単量体混合物であることが好ましい。

[0031]

[発明の実施の形態] 本発明の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーは、官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなることに最大の特徴がある。

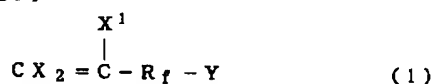
[0032] なお、本明細書において非水電解液とは、たとえば炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチルなどのような溶媒に、電解質としてたとえばLiPF₆などを溶解してえられる電解液である。

[0033] 本発明の前記バインダーに用いられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体 (A-1) は、ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはカルボキシエステル基またはエボキシ基のいずれかを有する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種を、含フッ素エチレン性単量体の全量に対して0.05~30モル%共重合してえられる重合体である。

[0034] 前記官能基を有する含フッ素エチレン性重合体は、具体的には(a-1)式(1) :

[0035]

[化3]



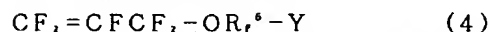
[0036] [X、 X^1 、 R_f 、Yは前記式(1)と同じ]で示される少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体0.05~30モル%と(b-1)該(a-1)成分と共重合可能な官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体70~99.95モル%とを共重合してえられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体である。

[0037] 官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a-1) は具体的には式(3) :

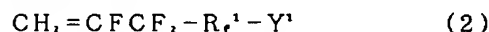


[式中、Yは式(1)のYと同じ、 R_f^* は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基または $-\text{OR}_f^3$ (R_f^3 は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基または

炭素数1～40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式(4)：



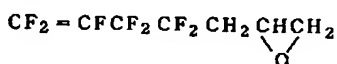
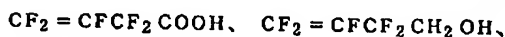
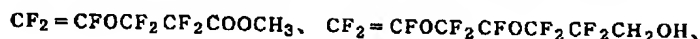
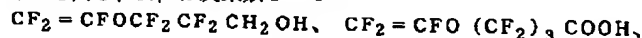
[式中、Yは式(1)のYと同じ、 $-\text{R}_r^*$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式(2)：



[式中、 Y^1 は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、 $-\text{R}_r^1$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基、または $-\text{OR}_r^1$ (R_r^1 は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価のアルキレン基)を表わす]または式(5)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、 R_r^1 は炭素数1～4*

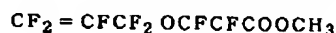
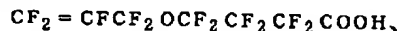


[0042]などが例示されるが、これらのうちでも $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{COOH}$ (以下、「化合物C」ともいう)が好ましい。

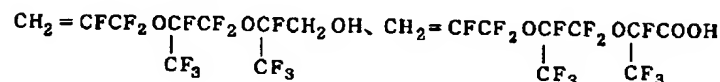
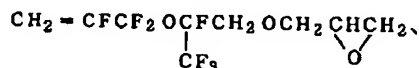
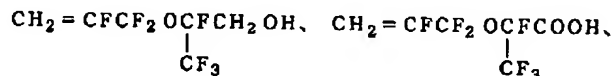
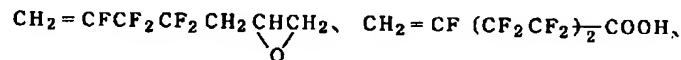
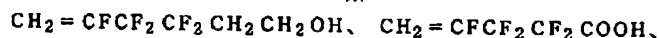
[0043]式(4)で示される官能基を有する含フッ素単量体としては、

[0044]

[化5]



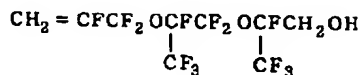
※



[0048]などが例示されるが、これらのうちでも、

[0049]

[化7]



*0の2価の含フッ素アルキレン基]で示されるものなどがあげられる。

[0038]式(2)および式(3)～式(5)の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体が、含フッ素エチレン性単量体(b-1)との共重性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。

[0039]これらのなかでも、他の含フッ素エチレン性単量体との共重合性や、えられた重合体の耐熱性の面より式(3)、式(2)の化合物が好ましく、とくに式(2)の化合物が好ましい。

[0040]式(3)で示される官能基を有する含フッ素単量体はさらに詳しくは

[0041]

[化4]

※[0045]などが例示される。

[0046]式(2)で示される官能基を有する含フッ素単量体としては、

[0047]

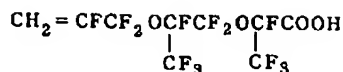
[化6]

11

【0050】(以下、「化合物B」ともいう)、

【0051】

【化8】

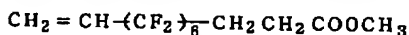
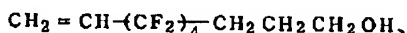
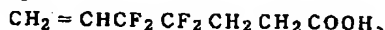


【0052】(以下、「化合物A」ともいう)が好ましい。

【0053】式(5)で示される官能基を有する含フッ素単量体としては、

【0054】

【化9】

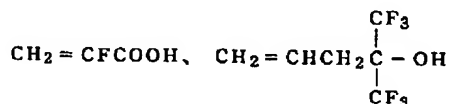


【0055】などが例示される。

【0056】その他

【0057】

【化10】



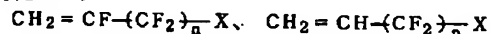
【0058】などもあげられる。

【0059】官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a-1)と共重合する官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b-1)は、既知の単量体より適宜選択することができるが、耐熱性、耐薬品性、低摩擦性を共重合体に与えるためには、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうちで炭素数1~5の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものが好ましい。

【0060】具体的な官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、フッ化ビニル、ビニリデンフルオライド(VdF)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ヘキサフルオロイソブテン、

【0061】

【化11】



【0062】(式中、XはともにH、Cl、Fから選ばれる、nはともに1~5までの整数)、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類などがあげられるが、TFE、VdF、HFP、CTFEが好ましく、VdFがさらに好ましい。

【0063】また本発明において、フッ素原子を有さないエチレン性単量体も用いることができ、たとえばエチ

12

レン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられるがエチレンが好ましい。

【0064】本発明は、フッ素樹脂が有する非粘着性をできるだけ減少させ、電極集電体との密着性を向上させるために、含フッ素エチレン性重合体の共重合成分として、前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種を含フッ素エチレン性単量体の全量に対して0.05~30モル%用いる。さらに好ましくは0.1~6モル%用いる。0.1モル%より少ないと密着性向上の効果が小さくなる。一方、6モル%よりも多いばあい、VdFなどに比べて高価な官能基を有するモノマーを多量に使うことになり、経済的に不利である。

【0065】前記官能基としては、たとえば-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基などがあげられるが、前記密着性を向上させるという点から-CH₂OH、-COOHが好ましい。

【0066】また、官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の共重合割合を前記範囲内の割合とすることにより、接着力すなわち密着性が向上し、耐熱性など本来フッ素樹脂が有している特性も充分保持できる。

【0067】また、共重合成分としての官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の共重合割合としては、前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体を前記のように0.05~30モル%の範囲内で用いるので、70~99.95モル%の範囲内で用いることが好ましい。

【0068】前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体同士の組合せとしては、たとえばつぎのようなものがあげられる。

【0069】TFE1~99モル%好ましくは1~40モル%とVdF99~1モル%好ましくは99~60モル%との単量体混合物が密着性の向上の点から好ましい。

【0070】また、TFE0~30モル%とVdF50~99モル%とCTFE1~20モル%との単量体混合物が密着性の点から好ましいが、このばあいのTFEは任意成分である。

【0071】また、TFE0~80モル%とVdF40~90モル%とHFP1~80モル%(ただし、これらの合計は100モル%である)との単量体混合物が密着性の点から好ましいが、このばあいのTFEは任意成分である。

【0072】また、TFE0~30モル%とVdF50~99モル%とCTFE1~20モル%(ただし、これらの合計は100モル%である)との単量体混合物が密着性の点から好ましいが、このばあいのTFEは任意成分である。

【0073】さらに、TFEまたはCTFEのいずれか一方40~80モル%とエチレン20~60モル%と

れらと共重合可能な他の単量体0～15モル%との単量体混合物が密着性の点から好ましいが、このばあいの該他の単量体は任意成分であり、たとえばヘキサフルオロプロピレン、 $\text{CH}_2=\text{CX}_1(\text{CF}_2)_n\text{X}_2$ (n は1～10の整数、 X_1 はHまたはF、 X_2 はHまたはF)、ヘキサフルオロイソブテン、パーフルオロビニルエーテル類などがあげられる。

【0074】これらの組合せのうちでも、より密着性が向上するという点からTFEとVdFとの組合せ、TFEとVdFとHFpとの組合せがさらに好ましい。

【0075】また、これらの単量体または単量体混合物と前記官能基を有する含フッ素エチレン性重合体との組合せとしては、たとえば

(1) 前記化合物A、BまたはCとTFEとの組合せ、(2) 前記化合物A、BまたはCとVdFとの組合せ、(3) 前記化合物A、BまたはCとTFE/VdFとの組合せ、(4) 前記化合物A、BまたはCとTFE/VdF/CTFEとの組合せ、(5) 前記化合物A、BまたはCとTFE/VdF/HFpとの組合せ、(6) 前記化合物A、BまたはCとTFE/VdF/CTFEとの組合せ、(7) 前記化合物A、BまたはCとTFEまたはCTFE/エチレンとの組合せ、などがあげられるが、より密着性が向上するという点から前記(2)、(3)、(5)の組合せが好ましい。

【0076】本発明で用いる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体は、前記官能基を有するエチレン性単量体と官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体などを公知の重合方法により重合してうることができ、そのうちでも主としてラジカル共重合法が好ましい。

【0077】すなわち重合方法としては、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光または電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。

【0078】また、分子量は、重合におけるモノマー濃度、開始剤濃度、連鎖移動剤濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマー組成によって制御可能である。

【0079】これらの方法によりえられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体は、様々な有機溶媒に可溶であり、しかもその共重合組成を変えることで、電解液に対して安定なものも作りうるので、電極用バインダーとしての新しい用途展開も考えられる。

【0080】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0081】実施例1

(負極の作製) カーボン60重量部、バインダーとして

表1に示す組成の含フッ素エチレン性重合体5重量部およびN-メチル-2-ピロリドン35重量部をボールミルを用いて10時間混合して負極合剤塗料を調製し、この塗料を厚さ10 μm の銅箔の両面に乾燥後の厚さが100 μm になるように塗布し、乾燥して帯状負極をえた。

【0082】(正極の作製) LiCoO_2 60重量部、カーボン5重量部、バインダー(負極の作製に用いたバインダーと同じ)5重量部およびN-メチル-2-ピロリドン30重量部をボールミルを用いて10時間混合して正極合剤塗料を調製し、この塗料を正極集電体となる厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面に乾燥後の厚さが100 μm になるように塗布し、乾燥して帯状正極をえた。

【0083】(電池の作製) 特開平7-201316号公報に記載されている方法に準じて、前記のように作製された帯状負極および帯状正極を用いて電池を作製した。

【0084】すなわち、これら帯状正極、帯状負極をセパレータとなる厚さ25 μm のポリプロピレン製フィルムを介して、積層し、多数回巻回することで、外径18mmの渦巻電極体を作製した。

【0085】そして、この渦巻電極体をニッケルメッキが施された鉄製電池缶に収納し、この渦巻電極体の上下に絶縁板を設置した。そして、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

【0086】この渦巻き型電極体が収納された電池缶のなかに、炭酸エチレンと炭酸ジエチルが体積比1:1で混合された混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lなる濃度で溶解した電解液を注入した。そして、電流遮断機構を有する安全弁装置、電池蓋を電池缶にアスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガasketを介してしめめることで固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型の非水電解液を用いた二次電池を作製し、つぎの試験を行った。

【0087】50%容量サイクル数: 室温下、最大充電電圧4.2V、充電電流1Aの条件で充電を2.5時間行ない、6.2 Ω の定抵抗で放電を行なうといった充放電サイクルを繰り返して放電容量の変化を観測し、放電容量が初期容量の50%まで低下するサイクル数(50%容量サイクル数)を調べた。その結果を表1に示す。

【0088】実施例2、3および比較例1

実施例1において、表1に示すバインダーを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液を用いた二次電池を作製し、実施例1と同様にして試験を行なった。結果を表1に示す。

【0089】

【表1】

表 1

		バインダー（含フッ素エチレン性重合体）				50％容量 サイクル数
		フッ化ビニリ デンの含有率 （モル％）	官能基を有する含フッ素エチレン性単量体		分子重	
			構 造 式	含有率 （モル％）		
実 施 例	1	99.5	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$	0.5	17×10^5	880
	2	99.5	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	0.5	1.6×10^5	870
	3	99.5	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{COOH}$	0.5	1.5×10^5	800
比較例 1		100.0	-	-	1.7×10^5	510

【0090】表1の結果から明らかなように、バインダーとして官能基を有さないポリフッ化ビニリデンを負極塗料、正極塗料に混合した比較例1の電極に比べて、負極塗料、正極塗料に官能基を有するポリフッ化ビニリデンを混合した実施例1～実施例3の非水電解液を用いた二次電池は50%容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する。

【0091】このことから、バインダーとして官能基を有するポリフッ化ビニリデンを用いることは、電池のサイクル特性の向上を図るうえで有効であることがわかった。

【0092】実施例4

（負極の作製）実施例1において、バインダーとして表2に示す組成の含フッ素エチレン性重合体を用いたことおよびN-メチル-2-ピロリドンの代わりにメチルイソブチルケトン（MIBK）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして帯状負極をえた。

【0093】（正極の作製）実施例1において、バインダーとして表2に示す組成の含フッ素エチレン性重合体を用いたことおよびN-メチル-2-ピロリドンの代わりにMIBKを用いたこと以外は実施例1と同様にして帯状正極をえた。

【0094】（電池の作製）実施例1において、実施例4でえられた帯状負極、帯状正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液を用いた二次電池を作製し、実施例1と同様にして試験を行なった。結果を表2に示す。

【0095】実施例5、6および比較例2

30 実施例4において、表2に示すバインダーを用いかつえられた電極を用いたこと以外は、実施例4と同様にして、非水電解液を用いた二次電池を作製し、実施例1と同様にして試験を行なった。結果を表2に示す。

【0096】

【表2】

表 2

		バインダー（含フッ素エチレン性重合体）					50%容量 サイクル数
		フッ化ビニリ デンの含有率 （モル%）	テトラフルオロ エチレンの含有 率（モル%）	官能基を有する含フッ素エチレン性単量体		分子量	
				構 造 式	含有率 （モル%）		
実 施 例	4	70	29.5	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$	0.5	2.0×10^5	810
	5	70	29.5	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	0.5	2.0×10^5	800
	6	70	29.5	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{COOH}$	0.5	1.9×10^5	723
比較例 2		70	30	-	-	2.1×10^5	420

【0097】表2の結果から明らかなように、バインダーとして官能基を有さないTFE-VdF共重合体を負極塗料、正極塗料に混合した比較例2の電極に比べて、負極塗料、正極塗料に官能基を有するTFE-VdF共重合体を混合した実施例4～実施例6の非水電解液を用いた二次電池は50%容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する。

【0098】このことから、バインダーとして官能基を有するTFE-VdF共重合体を用いることは、電池のサイクル特性の向上を図るうえで有効であることがわかった。

【0099】なお、これらの3元共重合体は、VdF、TFEおよび官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の組成比にもよるが、N-メチル-2-ピロリドン以外の有機溶剤にも可溶で、しかも電解液に対しても安定である。

【0100】実施例7

（負極の作製）実施例1において、バインダーとして表3に示す組成の含フッ素エチレン性重合体を用いたことおよびN-メチル-2-ピロリドンの代わりに酢酸ブチ

ルとジグリムとの等量混合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして帯状負極をえた。

【0101】（正極の作製）実施例1において、バインダーとして表3に示す組成の含フッ素エチレン性重合体を用いたことおよびN-メチル-2-ピロリドンの代わりに酢酸ブチルとジグリムとの等量混合物を用いたこと以外は実施例1と同様にして帯状正極をえた。

【0102】（電池の作製）実施例1において、実施例7でえられた帯状負極、帯状正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液を用いた二次電池を作製し、実施例1と同様にして試験を行なった。結果を表3に示す。

【0103】実施例8、9および比較例3

実施例7において、表3に示すバインダーを用いかつえられた電極を用いたこと以外は、実施例7と同様にして、非水電解液を用いた二次電池を作製し、実施例1と同様にして試験を行なった。結果を表3に示す。

【0104】

【表3】

表 3

		バインダー（含フッ素エチレン性重合体）				50 %容量 サイクル数
		官能基を有さない 含フッ素エチレン 性単量体（モル%）	官能基を有する含フッ素エチレン性単量体		分子量	
			構 造 式	含有率 （モル%）		
実 施 例	7	99.5 (2F/4F/6F/ =60/20/20) 1)	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$	0.5	1×10^5	790
	8	99.5 (2F/4F/6F/ =60/20/20) 1)	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	0.5	1×10^5	720
	9	99.5 (2F/4F/6F/ =60/20/20) 1)	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{COOH}$	0.5	1×10^5	700
比較例 3		100.0 (2F/4F/6F/ =60/20/20) 1)	-	-	1×10^5	400

1) 2Fはフッ化ビニリデン、4Fはテトラフルオロエチレン、6Fはヘキサフルオロプロピレンをいずれも示し、60/20/20はこれら同士の共重合比率（モル%）を示す。

【0105】表3の結果から明らかなように、バインダーとして官能基を有さないTFE-VdF-HFP共重合体を負極塗料、正極塗料に混合した比較例3の電極に比べて、負極塗料、正極塗料に官能基を有するTFE-VdF-HFP共重合体を混合した実施例7～実施例9の非水電解液を用いた二次電池は50%容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する。

【0106】このことから、バインダーとして官能基を有するTFE-VdF-HFP共重合体を用いること *

＊は、電池のサイクル特性の向上を図るうえで有効であることがわかった。

【0107】実施例10～11

実施例1において、表4に示すバインダーを用い、表4に示す単量体含有率を採用したこと以外は、実施例1と同様にして、非電解液を用いた二次電池を作製し、実施例1と同様にして試験を行なった。結果を表4に示す。

【0108】

【表4】

表 4

		バインダー（含フッ素エチレン性重合体）				50%容量 サイクル数
		フッ化ビニリ デンの含有率 (モル%)	官能基を有する含フッ素エチレン性単量体		分子量	
			構 造 式	含有率 (モル%)		
実 施 例	10	99.9	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$	0.1	1.5×10^5	630
	11	94.0	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$	6.0	1.5×10^5	900

【0109】表4の結果から明らかなように、表1に示すバインダーとして官能基を有さないポリフッ化ビニリデンを負極塗料、正極塗料に混合した比較例1の電極に比べて、負極塗料、正極塗料に官能基を有するポリフッ化ビニリデンを混合した実施例10および実施例11の非水電解液を用いた二次電池は50%容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する。

【0110】このことから、バインダーとして官能基を有するポリフッ化ビニリデンを用いることは、電池のサ

イクル特性の向上を図るうえで有効であることがわかった。

【0111】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の非水電解液を用いた二次電池の電極用バインダーは、電極集電体との密着性、電極活物質の保持力に優れ、50%容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する電池を与える。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220:04 224:00 220:22)				
(72)発明者 伊野 忠			(72)発明者 荒木 孝之	
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン	
工業株式会社淀川製作所内			工業株式会社淀川製作所内	
(72)発明者 市川 賢治			(72)発明者 田中 義人	
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン	
工業株式会社淀川製作所内			工業株式会社淀川製作所内	
			(72)発明者 東畑 好秀	
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン	
			工業株式会社淀川製作所内	